

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



557600

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/103542 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01F 17/00**,  
C11D 17/00, 3/37

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005518

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Mai 2004 (21.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 23 178.1 22. Mai 2003 (22.05.2003) DE

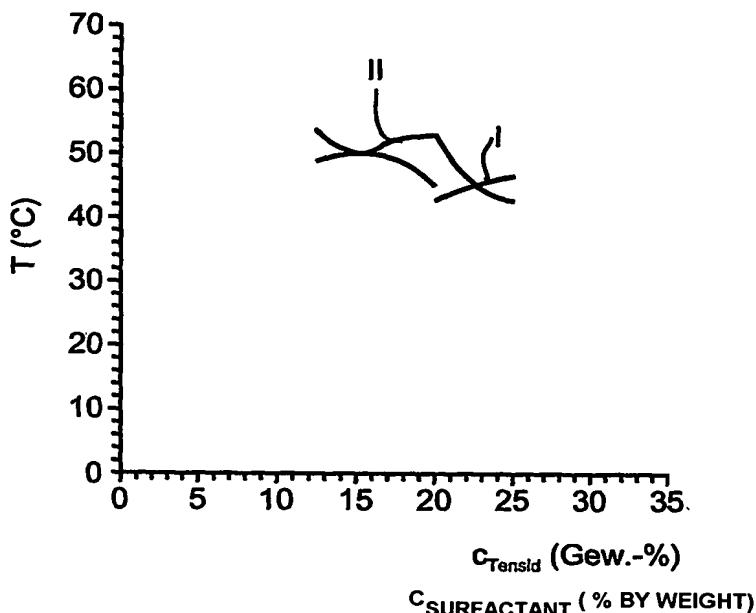
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):  
**MOCK-KNOBLAUCH**, Cordula [DE/DE];  
Faberstr. 37, 67063 Ludwigshafen (DE). **WAGNER**,  
Norbert [DE/DE]; Frankenstr. 6, 67112 Mutterstadt (DE).  
**OETTER**, Günter [DE/DE]; Hans-von-Marees-Str. 21,  
67227 Frankenthal (DE). **VÖLKEL**, Ludwig [DE/DE];  
Mainstr. 2, 67117 Limburgerhof (DE). **STEINMETZ**,  
Bernhard [DE/DE]; Mühlweg 54, 67117 Limburgerhof  
(DE). **DYLLICK-BRENNINGER**, Rainer [DE/DE];  
Carl-Gördeler-Str. 16, 67346 Speyer (DE). **SCHRÖDER**,  
Jörg [DE/DE]; Ammenpfad 11, 69469 Weinheim (DE).  
**PETROVIC**, Susanne [DE/DE]; BGM Jäger Str. 1/6,  
69214 Eppelheim (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MIXTURE, COMPRISING A SURFACTANT AND A COSURFACTANT

(54) Bezeichnung: MISCHUNG, UMFASSEND EIN TENSID UND EIN COTENSID



(57) Abstract: The invention relates to a mixture which comprises a surfactant and a cosurfactant and which is characterized in that an amphiphilic polymer having the structural formula (I) is used as the cosurfactant, wherein A' is an unbranched or branched alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl group having 1 to 60 C atoms, Y is S or O, A is a structural unit having the general formula (II), wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently represent hydrogen, methyl, ethyl, n-propyl, octyl or phenyl, m is a run number in the range of 10 to 200, X is a structural unit having the formula (III), wherein the substituents R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are the same as in the structural unit A, q = 0 or q = 1, B is a monomer subunit based on ethylene oxide or a mixture of ethylene oxide and propylene oxide, n is a run number in the range of 20 to 500 and p = q + 1.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Mischung, umfassend ein Tensid und ein Cotensid vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass man

als Cotensid ein amphiphiles Polymer mit der allgemeinen Strukturformel einsetzt, worin A' ein unverzweigter oder verzweigter Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 60 C-Atomen, Y S oder O, A eine Struktureinheit mit der Formel, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander die Substituenten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Oktyl oder Phenyl sind, m eine Laufzahl im Bereich von 10 bis 200, X eine Struktureinheit mit der Formel ist, worin die Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> dieselben wie in der Struktureinheit A sind, q = 0 oder q = 1, B eine monomere Untereinheit basierend auf Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid, n eine Laufzahl im Bereich von 20 bis 500 und p = q + 1 ist.

WO 2004/103542 A1



(74) **Anwalt:** HÖRSCHLER, Wolfram, J.; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

### Mischung, umfassend ein Tensid und ein Cotensid

---

- 5 Die Erfindung betrifft eine Mischung, umfassend ein Tensid und ein Cotensid, eine Verwendung einer Mischung zum Stabilisieren von Emulsionen, ein Verfahren zur Herstellung eines amphiphilen Polymers, eine Mikroemulsion, enthaltend ein Tensid und ein Cotensid, eine Verwendung einer Mischung oder einer Mikroemulsion sowie Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textil-
- 10 behandlungsmittel oder pharmazeutische, Pflanzenschutz- oder kosmetische Formulierung, insbesondere Sonnenschutz-, Hautpflege- oder Haarstylingmittel, Duschgele, Shampoos, Badezusätze oder Duftöle.

Tenside sind Substanzen, die die Grenzflächenspannung zwischen miteinander nicht misch-

15 baren flüssigen Phasen, einer polaren Phase, häufig Wasser und einer unpolaren, organischen Phase herabsetzen und somit ihre gegenseitige Löslichkeit erhöhen. Tenside verfügen über einen charakteristischen Aufbau und weisen mindestens eine hydrophile und eine hydrophobe Struktureinheit auf. Dieser Aufbau wird auch als amphiphil bezeichnet.

- 20 Tenside sind ökologisch besonders relevante Stoffe, deren Umweltverträglichkeit sichergestellt werden muss. Neben einer guten Abbaubarkeit von Tensidrückständen in Abwässern ist es daher besonders wichtig, die eingesetzten Tensidmengen möglichst ohne Beeinträchtigung ihrer Wirksamkeit herabzusetzen, das heißt die Effizienz der Tenside zu steigern. Als Tensideffizienz wird dabei üblicherweise die Menge an Tensid bezeichnet, die benötigt
- 25 wird, um einen bestimmten Effekt zu erzielen, zum Beispiel um den Anteil unpolarer Phase in der polaren Phase bzw. umgekehrt zu solubilisieren oder um die Obeilächenspannung bei möglichst niedriger Konzentration möglichst stark zu verringern.

- Übliche konventionelle Emulsionen können Öl- und Wasserphase in sehr unterschiedlichen
- 30 Volumenanteilen enthalten. Sie haben eine kontinuierliche und eine disperse Phase, die als sehr kleine, durch Belegung mit Tensiden stabilisierte Kügelchen in der kontinuierlichen Phase vorliegt. Je nach der Natur der kontinuierlichen Phase spricht man von Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen. Diese Emulsionen sind im Idealfall kinetisch stabil, d. h. sie bleiben auch längere Zeit, aber nicht unbegrenzt, erhalten. Insbesondere bei Temperaturschwankungen können sie zur Phasentrennung durch Absitzen, Aufrahmen, Verdicken oder
- 35 Flocken neigen.

Sogenannte Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, fluide, optisch klare Formulierungen zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, wie Öl und Wasser. Mikroemulsionen entstehen, wenn ein Tensid, oder häufiger eine Mischung aus einem Tensid und einem Cotensid die Grenzflächenspannung Öl/Wasser auf extrem niedrige Werte häufig im Bereich  $-10^{-3}$  bis  $10^{-9}$ , bevorzugt  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  N/m absenkt, so dass durch die thermische Bewegung homogen die beiden unlöslichen Phasen allein dispergiert bleiben. Mikroemulsionen weisen häufig bikontinuierliche Strukturen auf mit Gleichgewichtsbereichen, sogenannten Subphasen in der Größenordnung von 100 bis 1000 Angström (vgl. Advanced Materials, 2000, 12, Nr. 23, Seiten 1751 ff.).

Bikontinuierliche Mikroemulsionen enthalten zwei Phasen, eine Wasser- und eine Ölphase, in Form von ausgedehnten nebeneinanderliegenden und ineinander verschlungenen Domänen, an deren Grenzfläche stabilisierende grenzflächenaktive Tenside in einer monomolekularen Schicht angereichert sind. Bikontinuierliche Mikroemulsionen bilden sich sehr leicht, in der Regel wegen der sehr niedrigen Grenzflächenspannung spontan, wenn die Einzelkomponenten, Wasser, Öl und ein geeignetes grenzflächenaktives System, vermischt werden. Da die Domänen in mindestens einer Dimension nur sehr geringe Ausdehnungen in der Größenordnung von Nanometern haben, erscheinen die Mikroemulsionen visuell transparent und sind je nach dem eingesetzten grenzflächenaktiven System in einem bestimmten Temperaturbereich thermodynamisch, das heißt zeitlich unbegrenzt, stabil.

Bikontinuierliche Mikroemulsionen sind zum Beispiel in dem Artikel „Mikroemulsionen – eine wissenschaftliche und anwendungstechnische Fundgrube?“ von H.-F. Eicke in SÖFW-Journal 118 (1992), Seiten 311 bis 314, beschrieben.

Zum Erreichen der erforderlichen niedrigen Grenzflächenspannung an den Phasengrenzen enthalten die Mikroemulsionen spezielle Amphiphile, das heißt grenzflächenaktive Mittel, und in ihrer wässrigen Phase häufig gelöste Elektrolyte und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe. Elektrolyte werden vor allem dann zugesetzt, wenn die Amphiphile zum Teil oder ausschließlich ionische Tenside sind.

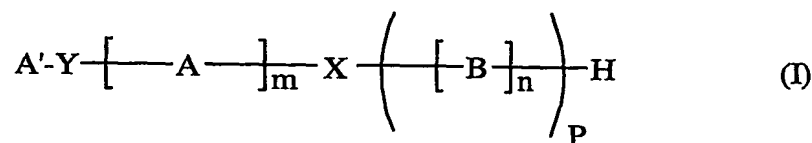
Aus DE-A 198 39 054 ist es bekannt, die Effizienz von Tensiden durch Zugabe von Additiven zu steigern, wobei als Additive AB-Blockcopolymere mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B eingesetzt werden. Die Blöcke A und B können dabei Molekulargewichte zwischen 500 und 60.000 g/mol annehmen. Als Block A wird bevorzugt ein Polyethylenoxid-Block eingesetzt, allgemein jedoch alle wasserlöslichen Blö-

cke, die in Verbindung mit Block B ein Amphiphil bilden. Für den Block B werden Polymerisate eines einzigen Monomers oder eines Monomerengemisches beschrieben.

Die beschriebenen Blockcopolymere haben jedoch insbesondere den Nachteil, dass sie nach  
 5 Herstellungsverfahren erhältlich sind, die für den Labormaßstab, nicht jedoch für den groß-  
 technischen Einsatz geeignet sind. Die genannte Druckschrift verweist zum Herstellungs-  
 verfahren auf die DE-A 196 34 477, worin die Polymerisation unter Verwendung von Alka-  
 limetallorganylen beschrieben wird, das heißt eine für den großtechnischen Einsatz unge-  
 eignete Herstellungsmethode.

Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, Substanzen zur Verfügung zu stellen, die als  
 Cotenside zur Steigerung der Effizienz von Tensiden in Emulsionen, insbesondere in Mik-  
 roemulsionen, einsetzbar sind, und die in wirtschaftlich vorteilhafter Weise, auf der Basis  
 von großtechnischen Ausgangssubstanzen sowie auf großtechnisch realisierbaren Umset-  
 15 zungswegen erhalten werden können. Insbesondere soll eine Steigerung der Effizienz von  
 Tensiden in bikontinuierlichen Mikroemulsionen erreicht werden.

Die Lösung besteht in einer Mischung, enthaltend ein Tensid und ein Cotensid, die dadurch  
 gekennzeichnet ist, dass man als Cotensid ein amphiphiles Polymer mit der allgemeinen  
 20 Strukturformel

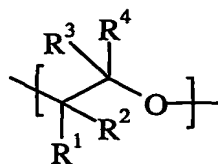


einsetzt, worin

25 A' ein unverzweigter oder verzweigter Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest mit 1  
 bis 60 C-Atomen,

Y O oder S,

30 A eine Struktureinheit mit der Formel

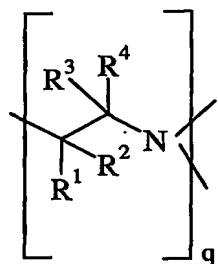


worin

- 5  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander die Substituenten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Oktyl- oder Phenyl sind, mit der Einschränkung, dass höchstens drei der Substituenten  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff sind,

- 10 m eine Laufzahl im Bereich von 10 bis 300,

X eine Struktureinheit mit der Formel



15

worin die Substituenten

- $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Oktyl oder Phenyl sind,

20

$q = 0$  oder  $q = 1$ ,

B eine monomere Untereinheit basierend auf Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid,

25

n eine Laufzahl im Bereich von 20 bis 500 und

$p = q + 1$  ist.

Es wurde überraschend gefunden, dass sich amphiphile Polymere mit der oben definierten Struktur besonders gut als Cotenside eignen, indem sie die Effizienz von Tensiden steigern und dabei aus großtechnischen und somit preiswert zugänglichen Stoffen auf großtechni-

5    schen Umsetzungswegen erhältlich sind. Die erfindungsgemäßen amphiphilen Polymere sind in der Regel technische Gemische aus Substanzen mit einer mehr oder weniger breiten Molekulargewichtsverteilung.

Die allgemeine Strukturformel umfasst somit sowohl lineare Strukturen, wenn  $q = 0$  ist, als

10    auch in y-Form verzweigte Strukturen, wenn  $q = 1$  ist.

Die Struktureinheit A'-Y ist ein hydrophober Bauteil des Cotensids, und zwar ein monofunktioneller unverzweigter oder verzweigter Alkohol- oder Thiolrest, abgeleitet aus der Gruppe der C<sub>1</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylalkohole oder -thiole. Bevor-

15    zugt sind verzweigte oder unverzweigte Alkohole oder -thiole, mit 8 bis 30 C-Atomen pro Alkohol- oder Thiolrest.

Obwohl als Starter-Alkohole A'-OH grundsätzlich auch alle kürzerkettigen aliphatischen Monohydroxyalkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Molekül eingesetzt werden kön-

20    nen, sind monofunktionelle aliphatische Alkohole mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül bevorzugt, besonders bevorzugt monofunktionelle aliphatische Alkohole mit 8 bis 15 Kohlenstoffatomen pro Molekül.

Erfindungsgemäß geeignete Alkohole sind insbesondere Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, iso-Octanol, iso-Nonanol, iso-Decanol, iso-Undecanol, iso-Dodecanol, iso-Tridecanol, iso-Tetradecanol, iso-Pentadecanol bevorzugt iso-Decanol, 2-Propylheptanol, Tridecanol, iso-Tredecanol oder Gemische aus C<sub>13</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkoholen oder Gemische von 2-Propylheptanol mit strukturisomeren C<sub>10</sub>-Alkoholen. Oxoalkohole, wie sie üblicherweise

25    durch Hydroformulierung von linearen oder verzweigten Olefinen mit 4 bis 29 Kohlenstoff, die zum Beispiel durch Oligomerisierung von Ethen, Propen, 1-Buten, isomeren Buten-Gemischen oder aus Gemischen der zuvor genannten Alkene hergestellt werden können, erhalten werden, oder von Alkoholen, wie sie ausgehend von Olefinen mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen entweder durch Ozonolyse und nachfolgende Reduktion oder durch Epoxidierung und nachfolgende Hydrolyse oder durch Halogenierung mit Chlor oder Brom und

30    nachfolgende alkalische Hydrolyse erhalten werden, ableiten.

35

Beispielsweise kann es sich bei den erfindungsgemäß als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen um Guerbet-Alkohole handeln, insbesondere Ethylhexanol, Propylheptanol, Butyloctanol. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch in einer besondere bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, wobei die Starterverbindung ein Guerbet-Alkohol ist.

5

Bei den als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen kann es sich auch um Gemische verschiedener Isomere handeln.

10

Diese Gemische können sich aus den vorgenannten Alkoholen ableiten oder bei deren Herstellung anfallen, beispielsweise Rohprodukte und einzelne Fraktionen, wie sie bei der destillativen Aufarbeitung der Rohprodukte anfallen. Beispiele für geeignete Gemische sind sogenannte Oxoöle oder Oxoölfractionen, wie sie bei der Herstellung von Oxoalkoholen regelmäßig anfallen.

15

Vorteilhaft kann als Starteralkohol A'-OH ein Alkoholgemisch eingesetzt werden, das durch Trimerisierung von Buten und anschließende Hydroformylierung und Hydrierung erhalten und als Tridecanol N bezeichnet wird.

20

Propylheptanol beispielsweise kann ausgehend von Valeraldehyd durch Aldolkondensation und nachfolgende Hydrierung erhalten werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328 f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 in Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort „Aldol-Addition“, Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

25

30

Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe zum Beispiel Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

35

Weiterhin sind auch Alkohole geeignet, die aus einer Addition von Aceton an Aldehyde mit nachfolgender Hydrierung entstehen, wie in DE-A 100 35 617 beschrieben. Geeignet sind

auch Paraffin-Oxidationsprodukte, die im wesentlichen sekundäre Alkohole darstellen (zum Beispiel von  $C_{12/14}$ -Paraffin-Gemischen oder  $C_{10}$ - bis  $C_{16}$ -Paraffin-Gemischen). Geeignete Alkohole sind auch zum Beispiel sekundäre Alkohole, die man durch saure Addition von Wasser an Olefine oder durch radikalische oder sonstige Oxidation von Olefinen erhält.

5

Nach den oben beschriebenen Verfahren sind auch eine Vielzahl von Handelsprodukten erhältlich, die häufig als Isomerenmischungen vorliegen und preiswert zur Verfügung stehen. Beispielsweise genannt seien das Produkt der Umsetzung von 2-Ethylhexanal mit Aceton oder Methylethylketon und abschließender Hydrierung, das Produkt der Umsetzung von  $C_{13/15}$ -Aldehyd mit Aceton oder Methylethylketon, das Produkt der Umsetzung eines Isomergemisches unterschiedlicher  $C_{13}$ -Aldehyde, von sogenanntem iso-Tridecanal mit Aceton oder Methylethylketon. Beispiele für Starter-Alkohole, die durch Addition von Wasser am  $\alpha$ -Olefinen erhältlich sind, sind 2-Decanol, 2-Dodecanol, 2-Tetradecanol oder 2-Hexadecanol.

15

Als Starter-Alkohole  $A'$ -OH eignen sich weiterhin alicyclische und aromatische Hydroxyverbindungen, vorzugsweise Verbindungen der Formeln



20

worin

$R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl stehen.

25 Bevorzugte alicyclische und aromatische Hydroxyverbindungen sind Cyclohexanol, Phenol, die Kresol-Isomere, Isobutylphenol, Isobutylkresol, Diisobutylphenol, Diisobutylkresol, tert.-Butylphenol, tert.-Butylkresol, Di-tert.-butylphenol, Di-tert.-butylkresol, Isooctylphenol, Diisooctylphenol, Isononylphenol, Diisononylphenol, Isododecylphenol, Diisododecylphenol und Mischungen davon.

30

Die hydrophobe Struktureinheit A ist bevorzugt aus einem oder mehreren der nachfolgenden Monomere: Propenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid,

2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Decenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Styroloxid oder aus Gemischen hiervon gebildet. Dazu zählen vorzugsweise auch durch Oxidation großtechnisch zugänglicher Olefinströme erhältliche Gemische, die weitere von den zuvor  
5 genannten verschiedene Alkylenoxide und/oder von der Oxidation nicht erfasste Olefine und/oder Inerte (Alkane) enthalten können.

Die Laufzahl  $m$ , die die Anzahl der sich wiederholenden Struktureinheiten  $A$  bezeichnet, nimmt bevorzugt einen Wert im Bereich von 50 bis 250, insbesondere von 60 bis 160, an.

Die Struktureinheit  $X$ , enthaltend eine Aminogruppe, kann als Verzweigungsstelle in das amphiphile Polymer eingebaut werden.

Die Struktureinheit  $[B]_n$  ist ein hydrophiler Bauteil des Cotensids, gebildet aus sich sich  
15 wiederholenden Ethylenoxid- oder Ethylenoxid-/Propylenoxid-Einheiten. Dabei ist  $B$  eine monomere Untereinheit, basierend auf Ethylenoxid oder auf einer Mischung aus Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO). Die Struktureinheit  $[B]_n$  kann ein statistisches Copolymer, ein Gradientcopolymer, ein alternierendes oder ein Blockcopolymer aus EO und PO sein.

Die Polymerstruktur kann ein einziges hydrophiles Bauteil  $[B]_n$  oder aber, über die Verzweigungsstelle am Stickstoffatom, zwei hydrophile Bauteile  $[B]_n$  umfassen.

Die Laufzahl  $n$ , die die Anzahl der sich wiederholenden Struktureinheiten  $B$  bezeichnet,  
25 nimmt bevorzugt einen Wert im Bereich zwischen 50 und 300 an.

Vorteilhaft kann  $B$  eine Ethylenoxid-/Propylenoxid-Mischung mit 0 bis 50 % Propylenoxid, vorzugsweise mit 5 bis 20 % Propylenoxid sein.

Die erfindungsgemäße Mischung umfasst neben den vorstehend beschriebenen Co-Tensiden ein Tensid. Dabei kann es sich auch um eine Mischung von Tensiden handeln. Grundsätzlich kann jedes Tensid, aus jeder der bekannten Tensid-Gruppen, insbesondere ionische oder nichtionische Tenside, oder auch Mischungen von ionischen oder nicht-ionischen Tensiden eingesetzt werden.

Geeignet sind, je nach Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Mischungen, beispielsweise alle klassischen Reiniger-Tenside, oder lebensmittel-zugelassene Tenside, wie Tweens® oder Spans®. Von den Tensidklassen her sind geeignet nicht-ionische, anionische, kationische, amphotere Tenside; insbesondere auch Polymertenside, Peptidenside, Silikontenside, aminosäurebasierte Tenside, Zuckertenside, fettbasierte Tenside, Gemin tenside, Aminoxi-  
5 de, Amidoamin oxide, Alkylbetaine, Ethercarboxylate, Ampho-Acetate, Alkylsulfate oder Sulfosuccinate.

Der Anteil des Cotensids, bezogen auf das Tensid, liegt bevorzugt im Bereich von 0,01 bis  
10 99,99 %, insbesondere zwischen 1 und 50 %, besonders bevorzugt zwischen 5 und 25 %.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkoholsulfate, Cetyl sulfat, Myristyl sulfat, Palmityl sulfat, Stearyl sulfat und Talgfettalkohol sulfat.  
15

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, das man zunächst einen C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-, vorzugsweise einen C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohol, zum Beispiel einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C<sub>8</sub>- oder bis C<sub>22</sub>-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.  
20  
25

Geeignet sind auch Alkansulfonate, wie C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkansulfonate sowie Seifen, wie Na oder K-Salze von C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Carbonsäuren.  
30

Weitere geeignete anionische Tenside sind N-Acylsarkosinate mit aliphatischen gesättigten oder ungesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>25</sub>-Acylresten, vorzugsweise C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Acylresten, zum Beispiel N-Oleoylsarkosinat.  
35

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mischungen C<sub>10</sub>- bis C<sub>13</sub>-lineare und/oder -leicht verzweigte Alkylbenzolsulfonate (LAS) enthalten.

Die anionischen Tenside werden der Mischung, vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallsalze wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie zum Beispiel Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere:

- alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Diese können mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sein. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines der vorstehend genannten Alkylenoxide addiert enthalten. Hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Die nichtionischen Tenside enthalten pro Mol Alkohol im allgemeinen 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise enthalten diese als Alkylenoxid Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des bei der Herstellung verwendeten Alkoxylierungskatalysators weisen die Alkoxylate eine breite oder enge Alkylenoxid-Homologenverteilung auf;
- Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenoethoxylate mit C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkylketten und 5 bis 30 Alkylenoxideinheiten;
- Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten Sorbitanalkanoate, auch alkoxyliert;
- N-Alkylglucamide, Fettsäurealkoxylate, Fettsäureaminalkoxylate, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate, alkoxyliert, Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, Polyisobuten-Ethoxylate, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Derivate, Monoglyceride, auch alkoxyliert sowie Bisglyceride.

Besonders geeignete nichtionische Tenside sind Alkylalkoxylate oder Gemische von Alkylalkoxylaten, wie sie beispielsweise in DE-A 102 43 363, DE-A 102 43 361, DE-A 102 43 360, DE-A 102 43 365, DE-A 102 43 366, DE-A 102 43 362 oder in DE-A 43 25 237 beschrieben sind. Hierbei handelt es sich um Alkoxylierungsprodukte, die durch Umsetzung

von Alkanolen mit Alkylenoxiden in Gegenwart von Alkoxylierungskatalysatoren erhalten wurden oder um Gemische von Alkoxylierungsprodukten. Besonders geeignete Starteralkohole sind die sogenannten Guerbet-Alkohole, insbesondere Ethylhexanol, Propylheptanol und Butyloktanol. Besonders bevorzugt ist Propylheptanol. Bevorzugte Alkylenoxide sind

5 Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei Alkylalkoxylate mit direkter Anbindung eines bevorzugt kurzen Polypropylenoxidblocks an den Starteralkohol, wie sie beispielsweise in DE-A 102 43 365 beschrieben sind, insbesondere aufgrund ihres geringen Restalkoholgehalts und ihrer guten biologischen Abbaubarkeit bevorzugt sind.

10 Als Alkoxylierungskatalysatoren können Basen eingesetzt werden, beispielsweise Alkalihydroxide oder Alkalialkoholate, jedoch auch Lewis-Säuren, beispielsweise  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{BO}_4$ , oder  $\text{BF}_3$ -Dietherat. Besonders geeignete Alkoxylierungskatalysatoren sind Doppelhydroxid-Tone wie Hydrotalkit, die insbesondere mit Additiven modifiziert sein können, wie in DE-A 43 25 237 beschrieben.

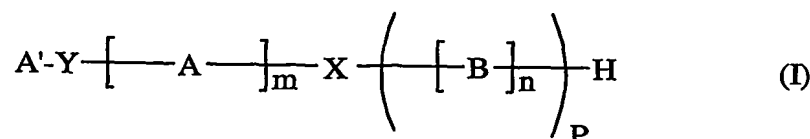
15 Je nach Wahl des Alkoxylierungskatalysators resultieren jeweils spezifische Eigenschaften der Alkoxylate, insbesondere bezüglich der Verteilung des Alkoxylierungsgrades. So werden bei Verwendung der letztgenannten Doppelhydroxid-Tone Alkoxylierungsprodukte mit einer engen Molekulargewichtsverteilung bzw. Homologenverteilung erhalten, die für den

20 Einsatz in den erfindungsgemäßen Mischungen mit Cotensiden besonders geeignet sind.

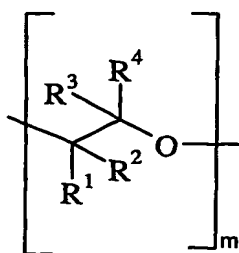
Die vorstehend beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere bezüglich des Alkoxylierungsgrades, werden auch durch Einsatz von Doppelmetallcyanid (DMC)-Verbindungen erreicht, wie sie beispielsweise in DE-A 102 43 361 als Alkoxylierungskatalysatoren beschrieben sind.

25

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines amphiphilen Polymers mit der allgemeinen Strukturformel (I)



30 das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten Alkohol oder ein entsprechendes Thiol mit einem die Struktureinheit



bildenden Monomer umgesetzt, und

- die terminale OH-Gruppe unmittelbar mit Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder
- die terminale OH-Gruppe zunächst zu einem primären oder sekundären Amin und anschließend mit Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf großtechnisch zugänglichen Ausgangsstoffen, die durch großtechnisch einfach realisierbare Umsetzungen zu den gewünschten Cotensid-Strukturen führen.

Als Alkoxylierungskatalysatoren können Basen eingesetzt werden, beispielsweise Alkalihydroxide oder Alkalialkoholate, jedoch auch Lewis-Säuren, beispielsweise  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{BO}_4$ , oder  $\text{BF}_3$ -Dietherat. Besonders geeignete Alkoxylierungskatalysatoren sind Doppelhydroxid-Tone wie Hydrotalkit, die insbesondere mit Additiven modifiziert sein können, wie in DE-A 43 25 237 beschrieben.

Je nach Wahl des Alkoxylierungskatalysators resultieren jeweils spezifische Eigenschaften der Alkoxylate, insbesondere bezüglich der Verteilung des Alkoxylierungsgrades. So werden bei Verwendung der letztgenannten Doppelhydroxid-Tone Alkoxylierungsprodukte mit einer engen Molekulargewichtsverteilung bzw. Homologenverteilung erhalten, die für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Mischungen als Cotensiden besonders geeignet sind.

Die vorstehend beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere bezüglich des Alkoxylierungsgrades, werden auch durch Einsatz von Doppelmetallcyanid (DMC)-Ver-

bindungen erreicht, wie sie beispielsweise in DE-A 102 43 361 als Alkoxylierungskatalysatoren beschrieben sind.

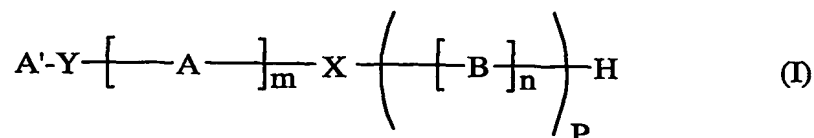
5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Mischung, umfassend ein Tensid und ein vorstehend beschriebenes Cotensid zum Stabilisieren von Emulsionen, insbesondere von Öl/Wasser-Emulsionen, Wasser/Öl-Emulsionen, Mikroemulsionen oder multiplen E-  
mulsionen wie Öl/Wasser/Öl-Emulsionen oder Wasser/Öl/Wasser-Emulsionen. Stabilisieren  
bedeutet im vorliegenden Zusammenhang, dass durch Zusatz von Cotensiden die Effizienz  
10 von Tensiden gesteigert wird, das heißt die Solubilisierung eines definierten Öl/Wasser-  
Gemisches unter definierten Bedingungen mit einer geringeren Menge an Tensid ermöglicht  
wird.

Besonders bevorzugt eignen sich die vorstehend beschriebenen Cotenside zur Stabilisierung  
von Mikroemulsionen, das heißt zur Verschiebung des sogenannten X-Punktes, der die  
15 niedrigste Konzentration an Tensid bei gegebener Temperatur darstellt, ab der der thermo-  
dynamische Zustand der Mikroemulsion, das heißt der in makroskopischer Betrachtung ein-  
phasige Zustand, eintritt, zu niedrigeren Tensidkonzentrationen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind grundsätzlich in allen Bereichen einsetzbar, in  
20 denen Emulsionen eine Rolle spielen, beispielsweise in den in DE-A 101 18 480 aufgeführ-  
ten Anwendungsbereichen für Mischungen umfassend ein Tensid und ein AB-  
Blockcopolymerisat als Additiv (Cotensid), die daneben Zusatzstoffe enthalten, deren Effi-  
zienz durch das Tensid/Additivsystem gesteigert werden kann: Beispielsweise als Pflan-  
zenstärkungs-, -wuchs- oder Pflanzenschutzmittel, Produkte mit mikrobioziden Wirkstoffen,  
25 Produkte mit positiv oder negativ wirkenden Mikroorganismen, insbesondere mit einem  
Gehalt an Enzymen, Reinigungs- und/oder Pflegemittel für den Haushalt und für gewerbli-  
che Zwecke, Desinfektionsmittel, Haar-, Körperpflege- oder Reinigungsmittel,  
Fahrzeugreinigungs-, -pflege- und/oder -konservierungsmittel, Textilbehandlungsmittel,  
Leder- und/oder Pelzpflegemittel, als Farben, Lacke, Arzneimittel, Bauhilfsstoffe, Zahn-  
30 pasten oder Mundspülmittel.

Synergistische Effekte, wie sie in DE-A 101 18 480 für das System Tensid/AB-  
Blockcopolymerisat in Verbindung mit zusätzlichen Bioziden, Mikroorganismen und/oder  
beliebigen anderen Wirkstoffen beschrieben sind, werden entsprechend für Systeme enthal-  
tend die erfindungsgemäßen Mischungen umfassend ein Tensid und ein Cotensid sowie  
35 entsprechende Zusatzstoffe, insbesondere Biozide, Mikroorganismen und/oder beliebige  
andere Wirkstoffe, erreicht.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Mikroemulsion, enthaltend ein Tensid und ein Co-tensid, die dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Cotensid ein amphiphiles Polymer mit der allgemeinen Strukturformel

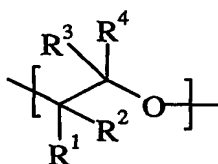


einsetzt, worin

A' ein unverzweigter oder verzweigter Alkyl-, Cycloalkyl- Aryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 60 C-Atomen,

Y O oder S,

A eine Struktureinheit mit der Formel



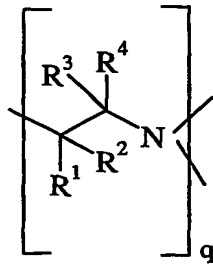
worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander die Substituenten

Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Oktyl oder Phenyl sind, mit der Einschränkung, dass mindestens zwei und höchstens drei der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff sind,

m eine Laufzahl im Bereich von 10 bis 300,

X eine Struktureinheit mit der Formel



worin die Substituenten

5  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander die Substituenten

Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Oktyl oder Phenyl sind,

$q = 0$  oder  $q = 1$ ,

10 B ein monomere Untereinheit basierend auf Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid,

n eine Laufzahl im Bereich von 20 bis 500 und

15  $p = q + 1$  ist.

Die Mikroemulsion ist grundsätzlich nicht eingeschränkt bezüglich des einsetzbaren Tensids oder Tensidgemisches. Bevorzugte Tenside sind vorstehend beschrieben.

20 Neben einem Tensid und einem wie oben definierten Cotensid enthält die Mikroemulsion eine polare Phase, in der Regel Wasser, sowie eine unpolare Phase, in der Regel einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe.

25 Bevorzugt ist eine Mikroemulsion, umfassend ein Cotensid, worin A'-Y ein aliphatischer, alicyclischer, aromatischer oder aliphatisch-aromatischer, Monohydroxyalkohol- oder Thiolrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen pro Molekül ist.

Vorzugsweise umfasst die Mikroemulsion ein Cotensid, dessen Struktureinheit A aus einem  
30 oder mehreren der nachfolgenden Monomere: Propylenoxid, n-Butylenoxid, i-Butylenoxid,

n-Pentenoxid, Decenoxid, Styroloxid oder aus einer Mischung aus Oxiden technisch verfügbarer Raffinatströme gebildet ist.

5 Vorzugsweise nimmt in den die Mikroemulsion bildenden Cotensiden die Laufzahl m einen Wert im Bereich von 50 bis 250, insbesondere von 60 bis 160, an.

Weiter bevorzugt nimmt in den die Mikroemulsion bildenden Cotensiden die Laufzahl n einen Wert im Bereich von 50 bis 300 an.

10 In den die Mikroemulsion bildenden Cotensiden ist B bevorzugt eine Ethylenoxid-/Propylenoxid-Mischung mit 0 bis 50 %, besonders bevorzugt mit 5 bis 20 % Propylenoxid.

15 Die erfindungsgemäßen Mischungen sind optimal geeignet für die Aufnahme und Abgabe von Hydrophoben, insbesondere die Verwendung als Waschmittel, Emulgator, Schaumregulierer, Netzmittel für harte Oberflächen oder als Reaktionsmedium für organische, anorganische, bioorganische oder photochemische Reaktionen.

20 Bevorzugt ist die Verwendung in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung, Brandschutz oder in Emulsionspolymerisationen.

25 Gegenstand der Erfindung sind auch Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder pharmazeutische, Lebensmittel-, Pflanzenschutz- oder kosmetische Formulierung, insbesondere Sonnenschutz-, Hautpflege- oder Haarstylingmittel, Duschgele, Shampoos, Badezusätze oder Duftöle, enthaltend neben üblichen Inhaltsstoffen eine Mischung umfassend ein Tensid  
30 und ein wie vorstehend beschriebenes Cotensid oder eine Mikroemulsion umfassend ein Tensid und ein Cotensid.

35 Besonders geeignet ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Mischungen in Zubereitungen für die Verwendung in der Kosmetik, Pharmazie sowie im Nahrungsmittelbereich, enthaltend mindestens ein Retinoid, mindestens ein wasserlösliches Antioxidans und mindestens ein öllösliches Oxidans, wie sie in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung

DE 102 337 40.3 beschrieben sind, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird. Hierbei handelt es sich um kosmetische sowie dermatologische oder pharmazeutische Zubereitungen, die in der Regel auf der Basis eines Trägers aufgebaut sind, der mindestens eine Ölphase enthält. Demgemäß kommen  
5 Öle, Cremes, Pasten oder fettfreie Gele oder bevorzugt Emulsionen in Betracht.

Die genannten Zubereitungen enthalten pro Gewichtsteil Retinoid mindestens ein Gewichtsteil eines oder mehrerer wasserlöslicher Antioxidantien und 0,1 bis 100 Gewichtsteile eines oder mehrerer öllöslicher Antioxidantien, wobei der Gehalt an einem oder mehreren  
10 wasserlöslichen Antioxidantien im Bereich von 0,05 bis 0,8 Gew.-% liegt, bezogen auf die Gesamtmenge der Zubereitungen.

Unter Retinoiden sind Vitamin A Alkohol (Retinol) und seine Derivate wie Vitamin A Aldehyd (Retinal), Vitamin A Säure (Retinsäure) und Vitamin A Ester wie Retinylacetat und  
15 Retinylpalmitat gemeint. Der Begriff Retinsäure umfasst dabei sowohl all-trans Retinsäure als auch 13-cis Retinsäure. Die Begriffe Retinol und Retinal umfassen bevorzugt die all-trans Verbindungen. Als bevorzugtes Retinoid verwendet man für die erfindungsgemäßen Zubereitungen all-trans-Retinol.

20 Als wasserlösliche Antioxidantien sind u.a. Ascorbinsäure, Natriumsulfit, Natriummetabisulfit, Natriumbisulfit, Natriumthiosulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat, Isoascorbinsäure, Thioglycerin, Thiosorbit, Thioharnstoff, Thioglykolsäure, Cysteinhydrochlorid, 1,4-Diazobicyclo-(2,2,2)-oktan oder Mischungen davon gemeint.

25 Bevorzugte wasserlösliche Antioxidantien sind Ascorbinsäure (L-Ascorbinsäure) und Isoascorbinsäure (D-Ascorbinsäure), besonders bevorzugt L-Ascorbinsäure.

Bei der besonders bevorzugt verwendeten L-Ascorbinsäure kann es sich um die freie Säure aber auch um deren Salze handeln. Beispiele für Salze der L-Ascorbinsäure sind Alkali- oder Erdalkalimetallsalze der L-Ascorbinsäure wie Natrium-L-ascorbat, Kalium-L-ascorbat  
30 oder Calcium-L-ascorbat, aber auch Salze der L-Ascorbinsäure mit einer organischen Aminverbindung wie Cholinascorbat oder L-Carnitinascorbat. Ganz besonders bevorzugt verwendet man die freie L-Ascorbinsäure oder Natrium-L-ascorbat. Entsprechendes gilt für die Verwendung von D-Ascorbinsäure.

Als öllösliche Antioxidantien sind u.a. butyliertes Hydroxytoluol (BHT), Ascorbylpalmitat, butyliertes Hydroxyanisol,  $\alpha$ -Tocopherol, Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin oder Mischungen davon gemeint.

- 5 Bevorzugtes öllösliches Antioxidans ist  $\alpha$ -Tocopherol, wobei es sich dabei sowohl um (R,R,R)- als auch um (all-rac)- $\alpha$ -Tocopherol handeln kann.

10 Zu den kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen kommen übliche Hilfsstoffe in Betracht, beispielsweise Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (zum Beispiel Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind unter anderem Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie zum Beispiel Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation „Kosmetische Färbemittel“ der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können auch vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen eingesetzt werden, enthaltend mindestens einen UV-Filter, besonders bevorzugt in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen enthaltend als UV-B-Filter 2,4,6-Triänilino-p-(carbo-2'-ethyl-hexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, das von der BASF AG unter der Warenbezeichnung Uvinul® T150 vermarktet wird und als UV-A-Filter N,N-Diethylamino-hydroxybenzoyl-n-hexylbenzoat, das von der BASF AG unter der Warenbezeichnung Uvinul® A Plus vermarktet wird.

Besonders vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Mischungen in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sein, wie sie in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 102 00 400 7885.8 beschrieben sind, die hiermit voll umfänglich in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Patentanmeldung einbezogen wird.

In der genannten Patentanmeldung wird eine Kombination aus Uvinul® T150, Uvinul® A Plus zusammen mit Zinkoxid und/oder Titandioxid beschrieben, wobei zusätzlich UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen aus der nachfolgenden Tabelle enthalten sein können:

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (= Säure)
1	4-Aminobenzoessäure	150-13-0
2	3-(4'-Trimethylammonium-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis (7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfon-	90457-82-2
7	4-Bis(polyethoxy)amino-benzoessäurepolyethoxyethylester	113010-52-9
8	4-Dimethylamino-benzoessäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
9	Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617-10-2
11	4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
12	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon- (Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6
13	3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on	36861-47-9
14	3-Benzylidenbornan-2-on	15087-24-8

15	1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63250-25-9
16	4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
17	3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
18	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
19	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester	6197-30-4
20	Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
21	Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoessäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
22	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
23	2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexonon)	1641-17-4
24	Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
25	Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
26	3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
27	4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1
28	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5
29	Benzoessäure-4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimethylethyl)amino]carbonyl]phenyl]amino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl]diimino]bis-,bis(2-ethylhexyl)ester	154702-15-5
30	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-1[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol	155633-54-8
31	Dimethicon-diethylbenzalmalonat	207574-74-1
32	Bis[2-hydroxy-5-tert.-octyl-3-(benzotriazol-2-yl)phenyl]methan (Bisocetyltriazon)	103597-45-1
33	1H-Benzimidazol-4,6-disulfonsäure, 2,2'-(1,4-phenylen)bis-, Di-Natriumsalz (Benzimidazylat)	180898-37-7
34	Phenol, 2,2'-[6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin-2,4-diyl]bis[5-[(2-ethylhexal)oxyl]] (Aniso Triazin)	187393-00-6

Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippen-

5 schutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser-in-Öl-Cremes, Öl-in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholisch-wässrige Lotionen.

5 Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure sowie Siliconöle.

10 Geeignete Siliconöle sind zum Beispiel lineare Polydimethylsiloxane, Poly(methylphenylsiloxane), cyclische Siloxane und Mischungen davon. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polydimethylsiloxane und Poly(methylphenylsiloxane) liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1000 bis 150000 g/mol. Bevorzugt cyclische Siloxane weisen 4- bis 8-gliedrige Ringe auf. Geeignete cyclische Siloxane sind zum Beispiel unter  
15 der Bezeichnung Cyclomethicon kommerziell erhältlich.

### **Herstellungsbeispiel**

20 Es wurde ein amphiphiles Polymer durch Umsetzung von C<sub>13</sub>-Oxoalkohol mit 100 Mol Butylenoxid/Mol C<sub>13</sub>-Oxoalkohol, in zwei Stufen und anschließende Umsetzung mit 164 Mol Ethylenoxid/Mol C<sub>13</sub>-Oxoalkohol wie nachstehend beschrieben hergestellt:

#### **Stufe I Umsetzung von C<sub>13</sub>-Oxoalkohol mit 22 Mol Butylenoxid/Mol C<sub>13</sub>-Oxoalkohol**

25 50 g C<sub>13</sub>-Oxoalkohol und 0,9 g Kalium-tert.-butylat wurden in einem 2 l Metallreaktor vorgelegt und anschließend dreimal mit jeweils 5 bar Stickstoff inertisiert. Der Reaktorinhalt wurde auf 140°C erhitzt und anschließend 396 g Butylenoxid zudosiert. Es wurde bis zur Druckkonstanz nachgerührt. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Reaktors und Entgasen am Rotationsverdampfer bei 80°C und 3 bis mbar wurden 445,5 g eines C<sub>13</sub>-  
30 Oxoalkohols erhalten, der mit 22 Äquivalenten Butylenoxid/Mol alkoxyliert war.

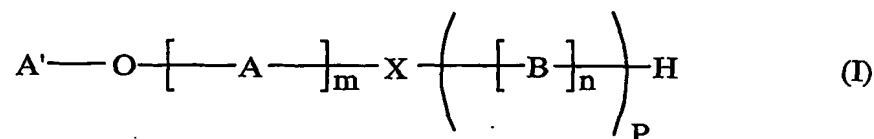
#### **Stufe II Umsetzung von C<sub>13</sub>-Oxoalkohol mit 78 Mol Butylenoxid/Mol C<sub>13</sub>-Oxoalkohol**

35 446 g C<sub>13</sub>-Oxoalkoholbutoxylat aus Stufe I und 3,7 g Kalium-tert.-butylat wurden in einem 3,5 l Metallreaktor vorgelegt und anschließend dreimal mit jeweils 5 bar Stickstoff inerti-

siert. Der Reaktorinhalt wurde auf 140°C erhitzt und anschließend 1404 g Butylenoxid zudosiert. Es wurde bis zur Druckkonstanz nachgerührt. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Reaktors und Entgasen am Rotationsverdampfer bei 80°C und 3 bis 4 mbar wurden 1847,3 g eines C<sub>13</sub>-Oxoalkohols erhalten, der mit 100 Äquivalenten Butylenoxid/Mol alkoxyliert war.

### Stufe III Umsetzung von C<sub>13</sub>-Oxoalkoholbutoxylat mit 164 Mol Ethylenoxid/Mol C<sub>13</sub>-Oxoalkohol

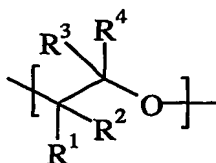
196 g des C<sub>13</sub>-Oxoalkohol-Polybutoxylates aus Stufe II und 0,9 g Kalium-tert.-butylat wurden in einem 2 l Metallreaktor vorgelegt und anschließend dreimal mit jeweils 5 bar Stickstoff inertisiert. Der Reaktorinhalt wurde auf 120°C erhitzt und anschließend 190 g Ethylenoxid zudosiert. Es wurde bis zur Druckkonstanz nachgerührt. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Reaktors und Entgasen am Rotationsverdampfer bei 80°C und 3 bis 4 mbar wurde ein Produkt mit folgender Zusammensetzung erhalten:



worin

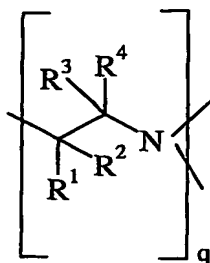
A'-O ein C<sub>13</sub>-Oxoalkohol,

A eine Struktureinheit der Formel



worin einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> ein Ethylrest und die übrigen drei Reste Wasserstoff sind,

X eine Struktureinheit der Formel



worin  $q = 0$  ist und

5 B eine monomere Untereinheit basierend auf Ethylenoxid ist.

OH-Zahl: 13 mg KOH/g (Theorie: 10 mg KOH/g)

Basenzahl: 0,4 mg KOH/g

## 10 Anwendungsbeispiel

In der nachfolgenden Figur ist die Verschiebung des X-Punktes, das heißt der Mindestkonzentration an Tensid bei gegebener Temperatur dargestellt, ab der für das Referenzsystem Wasser/n-Dekan und ein gegebenes Tensid (Lutensol® ON50 der BASF AG) die Wasser und die n-Dekan-Phase vollständig mischbar sind und eine thermodynamisch stabile Mikroemulsion entsteht.

In der anliegenden Figur ist auf der Abszisse die Konzentration des Tensids Lutensol® ON50, in der Figur mit  $c_{\text{Tensid}}$ , in Gew.-% und auf der Ordinate die Temperatur in °C dargestellt. Ausschnitte aus den jeweiligen Phasendiagrammen („Fisch“-Phasendiagramme) sind für das genannte Referenzsystem Wasser/n-Dekan 1 : 1 und das genannte Tensid Lutensol® ON50 unter I zum Vergleich, das heißt ohne Zusatz eines Cotensids und unter II für das erfindungsgemäße Anwendungsbeispiel mit Zusatz des vorstehend unter Herstellungsbeispiel beschriebenen Cotensids, in einer Konzentration von 10 %, bezogen auf das Tensid, dargestellt. Die Darstellung zeigt, dass sich der X-Punkt von 22,5 % Tensid im Vergleichsbeispiel zu 15 % Tensid im erfindungsgemäßen Beispiel mit Cotensid-Zusatz verschob.

## Anwendungsbeispiele für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen

Zur Herstellung von kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen eingesetzt wurde ein Cotensid, das analog Stufe I aus dem vorstehend beschriebenen Herstellungsbeispiel durch Umsetzung von C13-Oxoalkohol mit 22 Mol Butylenoxid/Mol C13-Oxoalkohol und anschließende Umsetzung analog Stufe III des vorstehenden Herstellungsbeispiels, jedoch  
 5 abweichend hiervon mit insgesamt 48 Mol Alkylenoxid, davon 0,95 % Ethylenoxid und 0,05 % Propylenoxid, erhalten wurde. Dieses amphiphile Polymer wird in der nachfolgenden Tabelle als Cotensid \* bezeichnet.

Es wurden Emulsionen für kosmetische oder dermatologische Anwendungen nach folgender  
 10 allgemeiner Vorschrift hergestellt:

Die jeweiligen Phasen A (öhlaltig) und B (wässrig) wurden getrennt auf ca. 85°C erwärmt. Phase A wurde langsam gerührt und Phase B in Phase A eingerührt, wobei die Mischtemperatur auf über 80°C gehalten wurde. Unter langsamem Rühren wurde auf Raumtemperatur  
 15 abgekühlt.

Die Zusammensetzung der Phasen A und B für Beispiel 1 ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Beispiel 1

Phase	Gew.-%	INCI
<b>A</b>	5,0	Glyceryl Stearate, Cetareth-20, Cetareth-12, Cetearyl Alcohol, Cetyl Palmitate
	1,0	Cetareth-20
	5,0	Caprylic/Capric Triglyceride
	5,0	Mineral Oil
	1,0	Octyldodecanol
	1,0	Ethylhexyl Triazone (Uvinul® T150)
	0,6	Cotensid*
<b>B</b>	5,0	Glyzerin
	ad 100	Aqua demin.

Es wurde eine Mikroemulsion erhalten, die bei Raumtemperatur stabil war, sprühbar war  
 25 und eine dynamische Viskosität von unter 50 mPa.s aufwies.

**Vergleichsbeispiel 1**

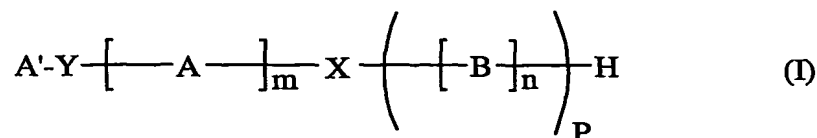
5 Die Menge an Cotensid\* wurde auf 0,4 Gew.-% abgesenkt. Es wurde keine stabile Mikroemulsion erhalten.

**Vergleichsbeispiel 2**

10 Die Menge an Tensid (die ersten beiden Komponenten aus Phase A in der zu Beispiel 1 aufgeführten Tabelle) wurde von 6 Gew.-% auf 4 Gew.-% abgesenkt. Es wurde keine stabile Mikroemulsion erhalten.

**Patentansprüche**

1. Mischung, enthaltend ein Tensid und ein Cotensid, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cotensid ein amphiphiles Polymer mit der allgemeinen Strukturformel

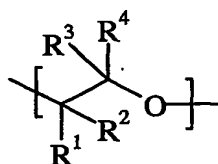


einsetzt, worin

10 A' ein unverzweigter oder verzweigter Alkyl- Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkyl-rest mit 1 bis 60 C-Atomen,

Y S oder O,

15 A eine Struktureinheit mit der Formel

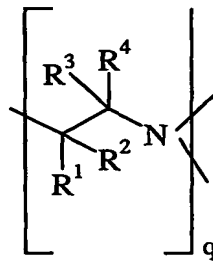


worin

20 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander die Substituenten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Oktyl- oder Phenyl sind, mit der Einschränkung, dass höchstens drei der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff sind,

25 m eine Laufzahl im Bereich von 10 bis 300,

X eine Struktureinheit mit der Formel



ist, worin die Substituenten

- 5  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Oktyl oder Phenyl sind,

$q = 0$  oder  $q = 1$ ,

- 10 B eine monomere Untereinheit basierend auf Ethylenoxid oder eine Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid,

n eine Laufzahl im Bereich von 20 bis 500 und

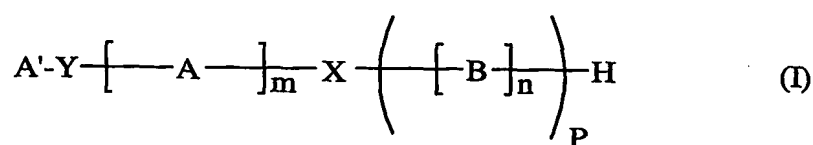
- 15  $p = q + 1$  ist.

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A'-Y ein monofunktionaler unverzweigter oder verzweigter Alkohol- oder Thiolrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen pro Molekül ist.

- 20 3. Mischung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheit A aus einem oder mehreren der nachfolgenden Monomere: Propenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-Pentenoxid, Decenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Styroloxid oder aus einer Mischung aus Oxiden technisch verfügbarer Raffinatströme gebildet ist.

- 30 4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Laufzahl m einen Wert im Bereich von 50 bis 250, bevorzugt von 60 bis 160, annimmt.

5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lau-  
zahl n einen Wert im Bereich zwischen 50 und 300 annimmt.
6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass B eine  
Ethylenoxid-/Propylenoxid-Mischung mit 0 bis 50 %, bevorzugt 5 bis 20 % Propyle-  
noxid ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines amphiphilen Polymers mit der allgemeinen Struktur-  
formel (I)

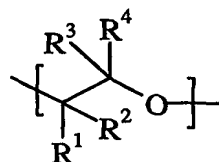


worin

A' ein unverzweigter oder verzweigter Alkyl- Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkyl-  
rest mit 1 bis 60 C-Atomen,

Y S oder O,

A eine Struktureinheit mit der Formel



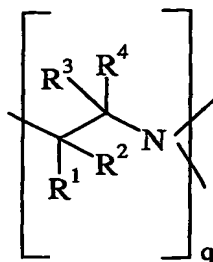
worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander die Substituenten

Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Oktyl- oder Phenyl sind, mit der  
Einschränkung, dass höchstens drei der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff  
sind,

m eine Laufzahl im Bereich von 10 bis 300,

X eine Struktureinheit mit der Formel



ist, worin die Substituenten

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander jeweils

Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Oktyl oder Phenyl sind,

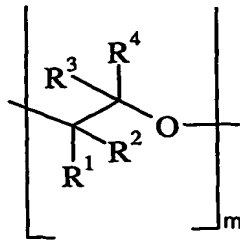
$q = 0$  oder  $q = 1$ ,

B eine monomere Untereinheit basierend auf Ethylenoxid oder eine Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid,

n eine Laufzahl im Bereich von 20 bis 500 und

$p = q + 1$  ist,

dadurch gekennzeichnet, dass man einen unverzweigten oder verzweigten Mono-hydroxyalkyl-, -aryl- oder -aralkylalkohol  $\text{A}'\text{-OH}$  oder ein entsprechendes Thiol  $\text{A}'\text{-SH}$  mit einem die Struktureinheit

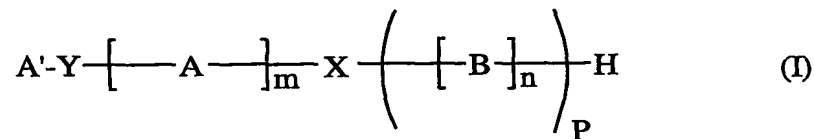


bildenden Monomer umgesetzt, und

- die terminale OH-Gruppe unmittelbar mit Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder
- die terminale OH-Gruppe zunächst zu einem primären oder sekundären Amin und anschließend mit Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt.

8. Verwendung einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Stabilisieren von Emulsionen, bevorzugt von Mikroemulsionen.

9. Mikroemulsion, enthaltend ein Tensid und Cotensid, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cotensid ein amphiphiles Polymer mit der allgemeinen Strukturformel

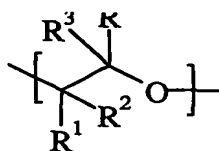


einsetzt, worin

A' ein unverzweigter oder verzweigter Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl oder Aralkylrest mit 1 bis 60 C-Atomen,

Y S oder O,

A eine Struktureinheit mit der Formel

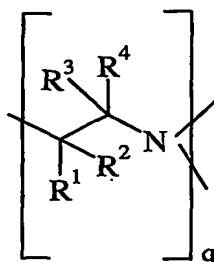


worin

5  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander die Substituenten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Oktyl oder Phenyl sind, mit der Einschränkung, das mindestens zwei und höchstens drei der Substituenten  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff sind,

10 m eine Laufzahl im Bereich von 10 bis 300,

X eine Struktureinheit mit der Formel



15

worin die Substituenten

$R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander die Substituenten

20 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Oktyl oder Phenyl sind,

$q = 0$  oder  $q = 1$ ,

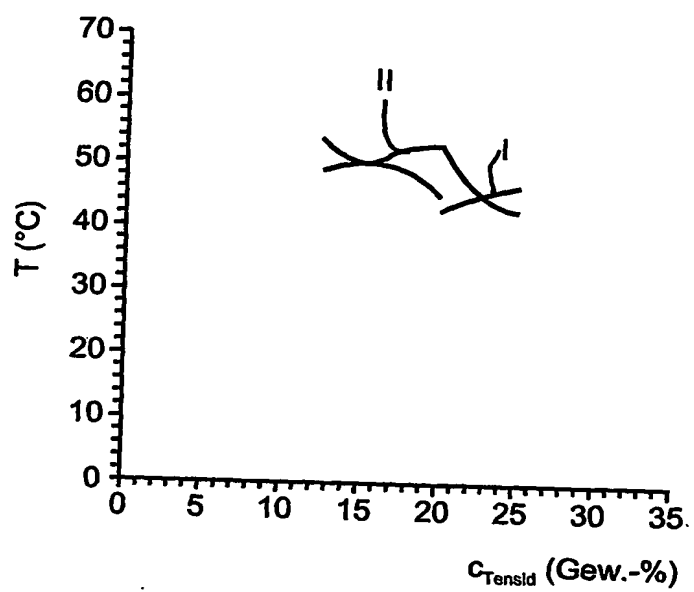
25 B eine monomere Untereinheit basierend auf Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid,

n eine Laufzahl im Bereich von 20 bis 500 und

$p = q + 1$  ist.

10. Mikroemulsion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass A-1 ein monofunktioneller unverzweigter oder verzweigter aliphatischer Alkohol oder Thiolrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen pro Molekül ist.
11. Mikroemulsion nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheit A aus einem oder mehreren der nachfolgenden Monomere: Propenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 2,3-Hexenoxid 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-Pentenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Decenoxid, Styroloxid oder aus einer Mischung aus Oxiden technisch verfügbarer Raffinatströme gebildet ist.
12. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Laufzahl m einen Wert im Bereich von 50 bis 250, bevorzugt von 60 bis 160, annimmt.
13. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Laufzahl n einen Wert im Bereich zwischen 50 und 300 annimmt.
14. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass B eine Ethylenoxid-/Propylenoxid-Mischung mit 0 bis 50 %, bevorzugt mit 5 bis 20 % Propylenoxid ist.
15. Verwendung einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder einer Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 9 bis 14 als Waschmittel, Emulgator, Schaumregulierer, Netzmittel für harte Oberflächen oder als Reaktionsmedium für organische, anorganische, bioorganische oder photochemische Reaktionen.
16. Verwendung nach Anspruch 15 in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung, Brandschutz oder in Emulsionspolymerisationen.
17. Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchtehalte- oder Textilbehandlungsmittel oder pharmazeutische, Pflanzenschutz- oder kosmeti-

scne Formulierung, insbesondere Sonnenschutz-Hauptpflege- oder Haarsynergummi, Duschgele, Shampoos, Badezusätze oder Duftöle, enthaltend neben üblichen Inhaltsstoffen eine Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eine Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 9 bis 14.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005518

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01F17/00 C11D17/00 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 506 485 B1 (T.J. PINNAVAIA) 14 January 2003 (2003-01-14) paragraph '0033!; claims 7,11,12	1-17
X	US 5 045 311 A (J. PINTER ET AL.) 3 September 1991 (1991-09-03) claims 1-9	1-17
X	US 5 932 630 A (XEROX CORP.) 3 August 1999 (1999-08-03) the whole document	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 2004

Date of mailing of the international search report

30/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethé, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005518

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6506485	B1	14-01-2003	AU 4994801 A	30-10-2001
			WO 0178925 A1	25-10-2001
			US 2002160176 A1	31-10-2002
			AU 5518701 A	30-10-2001
			WO 0178886 A2	25-10-2001
			US 2002051745 A1	02-05-2002
			US 2001043901 A1	22-11-2001
US 5045311	A	03-09-1991	HU 46836 A2	28-12-1988
			BR 8807061 A	31-10-1989
			DE 3872356 D1	30-07-1992
			DE 3872356 T2	11-02-1993
			EP 0317582 A1	31-05-1989
			WO 8809122 A1	01-12-1988
			JP 1503304 T	09-11-1989
			RU 2020819 C1	15-10-1994
			TR 27149 A	09-11-1994
US 5932630	A	03-08-1999	DE 69707551 D1	29-11-2001
			DE 69707551 T2	16-05-2002
			EP 0805192 A2	05-11-1997
			JP 10036742 A	10-02-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005518

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01F17/00 C11D17/00 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 506 485 B1 (T.J. PINNAVAIA) 14. Januar 2003 (2003-01-14) Absatz '0033!; Ansprüche 7,11,12	1-17
X	US 5 045 311 A (J. PINTER ET AL.) 3. September 1991 (1991-09-03) Ansprüche 1-9	1-17
X	US 5 932 630 A (XEROX CORP.) 3. August 1999 (1999-08-03) das ganze Dokument	1-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005518

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6506485	B1	14-01-2003	AU	4994801 A	30-10-2001
			WO	0178925 A1	25-10-2001
			US	2002160176 A1	31-10-2002
			AU	5518701 A	30-10-2001
			WO	0178886 A2	25-10-2001
			US	2002051745 A1	02-05-2002
			US	2001043901 A1	22-11-2001
<hr/>					
US 5045311	A	03-09-1991	HU	46836 A2	28-12-1988
			BR	8807061 A	31-10-1989
			DE	3872356 D1	30-07-1992
			DE	3872356 T2	11-02-1993
			EP	0317582 A1	31-05-1989
			WO	8809122 A1	01-12-1988
			JP	1503304 T	09-11-1989
			RU	2020819 C1	15-10-1994
TR	27149 A	09-11-1994			
<hr/>					
US 5932630	A	03-08-1999	DE	69707551 D1	29-11-2001
			DE	69707551 T2	16-05-2002
			EP	0805192 A2	05-11-1997
			JP	10036742 A	10-02-1998